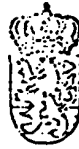


Brevet N° 3095  
 du 20 février 1979  
 Titre délivré : 13 JUNE 1979



Monsieur le Ministre  
de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes  
Service de la Propriété Industrielle  
LUXEMBOURG

# Demande de Brevet d'Invention

## I. Requête

La société dite: FOSPUR LIMITED, Alfreton Industrial Estate, (1)  
Somercotes, Derby, DE5 4LR, Grande-Bretagne, représentée par  
Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de manda- (2)  
taire

dépose ce vingt février 1900 soixante-dix-neuf (3)  
à 15 heures, au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
"Herstellung von gefährlichen chemischen Stoffen". (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

1.- Dennis Thomas CORBETT, c/o Fosco Minsep Group Patents (5)  
Department, 285 Long Acre, Nechells, Birmingham, B7 5JR, Grande-Bretagne

2.- David John STRATFORD, 10 Skye Gardens, Tibshelf, Derby-  
shire, DE5 4PL, Grande-Bretagne

2. la délégation de pouvoir, datée de BIRMINGHAM le 14 février 1979  
3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;  
4. 2 planches de dessin, en deux exemplaires;  
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
le 20 février 1979

renouvelée pour la suscrite demande de brevet la portée d'une (des) demande(s) de

(6) déposée(s) en (7)

le (8)

au nom de ..... (9)  
 élit domicile pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg .....  
 35, bld. Royal ..... (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 11 mois.

Le mandataire

## II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

20 février 1979

à 15 heures



Pr. le Ministre  
de l'Economie Nationale et des Classes Moyennes,  
p. d.

**A 62007**

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) lieu de représentation par le agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'intention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant, propriétaire

# PATENTANMELDUNG

in

Luxemburg

Anmelder: FOSPUR LIMITED

Betr.: "Herstellung von gefährlichen chemischen Stoffen".

Der Text enthält:

Eine Beschreibung: Seite 5 bis 11

gefolgt von:

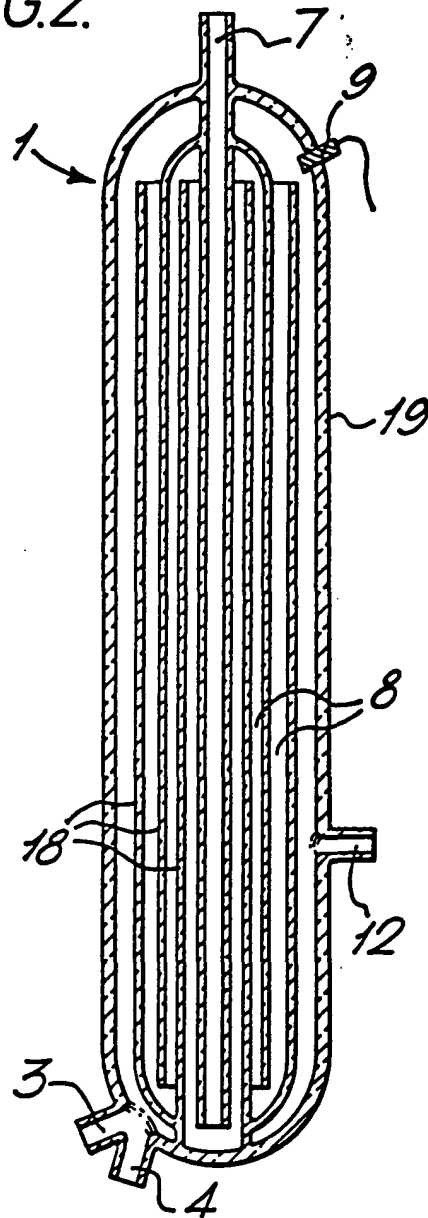
Patentansprüchen : Seite 1 bis 4

Flüssigkeit zuzuführen, wenn die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases einen vorbestimmten gefährlichen Wert übersteigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeiten in weniger als 1 Minute durch die Reaktionskammer (1) geführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen Ausgangsmaterialien mit Hilfe von jeweiligen Pumpen (5, 6) den Einlässen (3, 4) zugeführt werden, wobei eine oder mehrere der Pumpen dafür eingerichtet sind, das Pumpen des jeweiligen Materials oder der jeweiligen Materialien zu stoppen, wenn die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases den vorherbestimmten Wert übersteigt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskammer (1) ein senkrechter Zylinder (19) ist, der eine Vielzahl koaxialer Rohre (18) enthält, die so angeordnet sind, dass ringförmige Zwischenräume (8) zwischen den Rohren entstehen, wobei die dazwischen liegenden ringförmigen Zwischenräume (8) so angeordnet sind, dass jeder an einem Ende mit dem benachbarten äusseren ringförmigen Zwischenraum und am anderen Ende mit dem benachbarten inneren ringförmigen Zwischenraum in Verbindung steht, wodurch eine Vielzahl von Durchgängen zur Durchmischung der Ausgangsmaterialien entsteht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung (9) zur Messung der Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases eine pH-Messelektrode ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Einlässe (3, 4) nebeneinander in die Reaktionskammer (1) führen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases, das die Reaktionskammer (1) verlässt, grösser als 5 Gew.-% ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in der Flüssigkeit gelöste Gas von der Reaktionskammer (1) in eine Verdünnungskammer (2) geführt wird, die Einrichtungen (16) aufweist, um ein Verdünnungsmittel für das Gas zuzuführen, und die einen Auslass (17) für die verdünnte Lösung des Gases aufweist.
9. Vorrichtung zur Herstellung eines gefährlichen chemischen Stoffes, der ein in einer Flüssigkeit gelöstes gefährliches Gas enthält, wie z.B. Chlordioxid in Wasser, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung Einrichtungen enthält zur Zuführung einer Vielzahl aufeinander einwirkender flüssiger Ausgangsmaterialien, jedes aus einer jeweiligen Quelle zu einem jeweiligen Einlass (3, 4) einer Reaktionskammer (1), die eine Vielzahl von Durchgängen (8) enthält zur Vermischung der Flüssigkeiten, wobei ein in einer Flüssigkeit gelöstes Gas entsteht, und die einen Auslass (7) für das in der Flüssigkeit gelöste Gas aufweist, dass die Vorrichtung Einrichtungen (9) aufweist zur Messung der Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases innerhalb der Kammer (1), und dass die Vorrichtung Einrichtungen aufweist zur Zuführung einer verdünnenden Flüssigkeit für das Gas in die Kammer (1), wenn die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases einen vorbestimmten gefährlichen Wert übersteigt.

FIG.2.

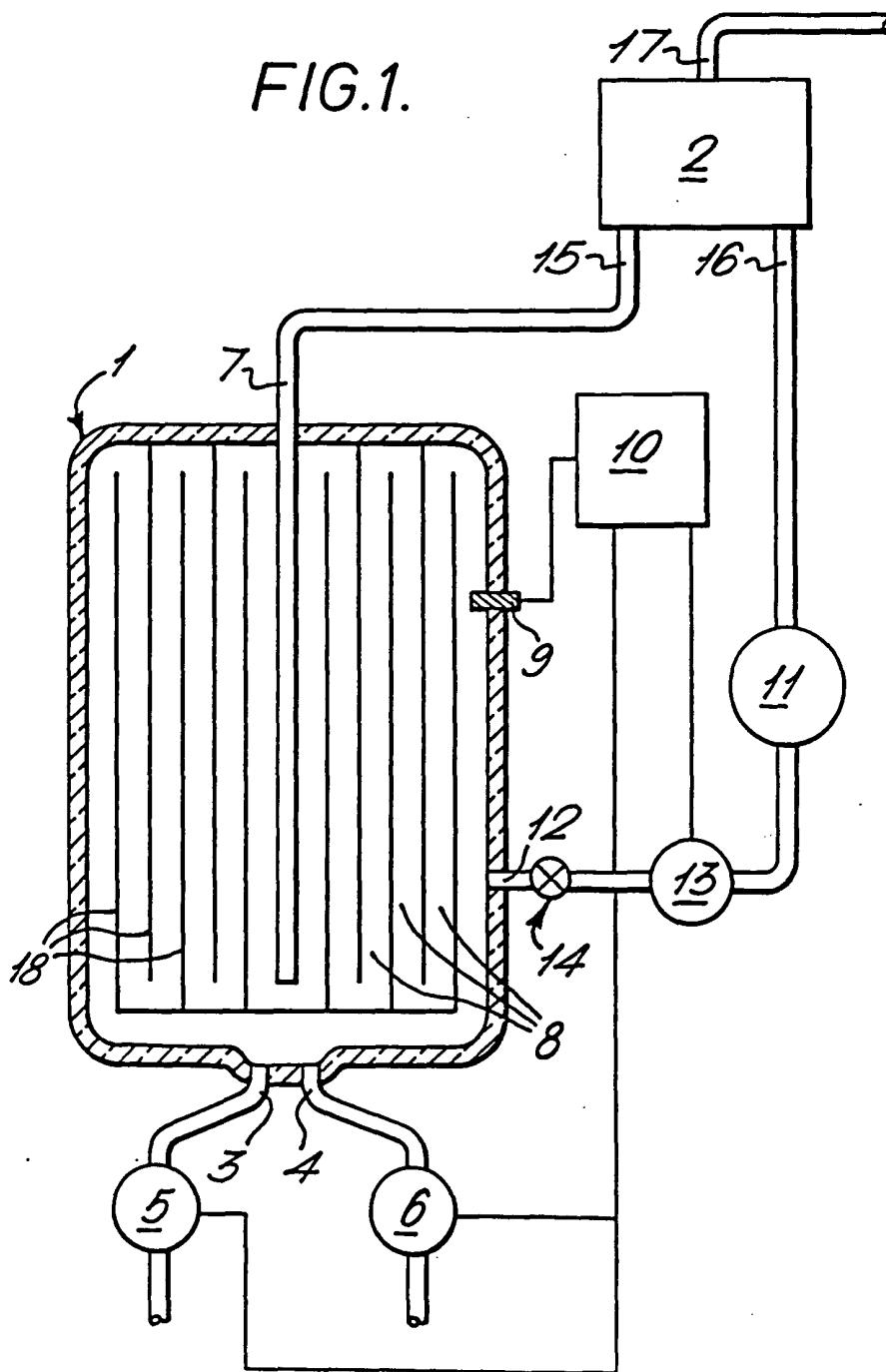


100

)

10

FIG.1.



10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssigen Ausgangsmaterialien den Einlässen (3, 4) mit Hilfe von jeweiligen Pumpen (5, 6) zugeführt werden, von denen eine oder mehr eingerichtet sind, das Pumpen des jeweiligen Materials oder der jeweiligen Materialien zu stoppen, wenn die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases den vorbestimmten Wert übersteigt.
11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionskammer (1) ein senkrechter Zylinder (19) ist, der eine Vielzahl coaxialer Rohre (18) enthält, die so angeordnet sind, dass ringförmige Zwischenräume (8) zwischen den Rohren entstehen, wobei die dazwischen liegenden ringförmigen Zwischenräume (8) so angeordnet sind, dass jeder an einem Ende mit dem benachbarten äusseren ringförmigen Zwischenraum und am anderen Ende mit dem benachbarten inneren ringförmigen Zwischenraum in Verbindung steht, wodurch eine Vielzahl von Durchgängen zur Durchmischung der Ausgangsmaterialien entsteht.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Einrichtung (9) zur Messung der Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases eine pH-Messelektrode ist.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Einlässe (3, 4) nebeneinander in die Reaktionskammer (1) führen.
14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Auslass (7) mit dem Einlass (15) einer Verdünnungskammer (2) verbunden ist, die Einrichtungen (16) aufweist zur Zuführung von Verdünnungsmittel für das Gas, und die einen Auslass (17) für die verdünnte Lösung des Gases aufweist.



Die Erfindung betrifft die Herstellung von gefährlichen chemischen Stoffen, z.B. einer konzentrierten Lösung von Chlordioxid in Wasser, zur industriellen Verwendung.

Chlordioxid hat gute bakterizide, fungizide und virizide Eigenschaften, ist für den Menschen jedoch nicht toxisch. Lösungen von Chlordioxid in Wasser werden daher häufig in der Industrie verwendet, z.B. um Wasserversorgungen zu desinfizieren. Es bestehen jedoch Schwierigkeiten bei der Herstellung einer konzentrierten Chlordioxidlösung, da z.B. Chlordioxiddampf ein explosives Medium, besonders in bestimmten Konzentrationen, bilden kann, das spontan detonieren kann. Bekannte Verfahren zur Herstellung von Chlordioxid im industriellen Masstab basieren auf der Bildung von relativ verdünnten Lösungen, typischerweise in Konzentrationen von 0,2 bis 0,5 Gew.-%, um das Risiko zu vermeiden, dass Chlordioxid freigesetzt wird und sich innerhalb des Herstellungskessels zu einer gefährlichen Konzentration aufbaut. Diese Verfahren sind nicht effizient und erfordern die Verwendung grosser Volumen an Wasser oder einem anderen flüssigen Verdünnungsmittel.

Es ist bekannt, im Labormasstab eine konzentrierte wässrige Lösung von Chlordioxid dadurch herzustellen, dass man eine starke Säure auf eine Chloritlösung in Wasser einwirken lässt; an die Herstellung einer konzentrierten Chlordioxidlösung auf diese Weise im industriellen Masstab ist bisher jedoch nicht gedacht worden; möglicherweise wegen der damit verbundenen Gefahren.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer konzentrierten Lösung eines gefährlichen, in einer Flüssigkeit gelösten Gases, wie z.B. Chlordioxid in Wasser, im industriellen Masstab und mit relativer Sicherheit zu schaffen.

Erfindungsgemäss wird ein Verfahren zur Herstellung eines gefährlichen chemischen Stoffs vorgeschlagen, der ein in einer Flüssigkeit gelöstes gefährliches Gas enthält, wie z.B. Chlordioxid in Wasser, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Vielzahl aufeinander einwirkender flüssiger Ausgangsmaterialien jedes aus einer jeweiligen Quelle durch einen jeweils dafür vorgesehenen Einlass mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit in eine Reaktionskammer geführt wird, die Ausgangsmaterialien durch eine Vielzahl miteinander in Verbindung stehender Durchgänge in der Kammer geführt werden, so dass sie sich darin mischen und ein in einer Flüssigkeit gelöstes gefährliches Gas bilden, die Flüssigkeit durch einen dafür vorgesehenen Auslass die Kammer verlässt, die Kammer Einrichtungen aufweist, um die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases innerhalb der Kammer zu messen und Einrichtungen aufweist, um eine für das Gas verdünnende Flüssigkeit zuzuführen, wenn die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases einen vorbestimmten gefährlichen Wert übersteigt.

Vorzugsweise werden die Flüssigkeiten in weniger als 1 Minute durch die Reaktionskammer geführt.

Die flüssigen Ausgangsmaterialien werden vorzugsweise den Einlässen mit Hilfe von jeweiligen Pumpen zugeführt, von denen eine oder mehr eingerichtet sind, das Pumpen des jeweiligen Materials oder der jeweiligen Materialien zu stoppen, wenn die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases den vorbestimmten Wert übersteigt.

Vorzugsweise ist die Reaktionskammer ein vertikaler Zylinder, der eine Vielzahl koaxialer Rohre enthält, die so angeordnet sind, dass ringförmige Zwischenräume zwischen den Rohren entstehen, wobei die dazwischen liegenden ringförmigen Zwischenräume so angeordnet sind, dass jeder an einem Ende mit dem be-

nachbarten äusseren ringförmigen Zwischenraum und am anderen Ende mit dem benachbarten inneren ringförmigen Zwischenraum in Verbindung steht, wodurch eine Vielzahl von Durchgängen zur Durchmischung der Ausgangsmaterialien entsteht.

Vorzugsweise ist die Einrichtung zum Messen der Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases eine pH-Messelektrode.

Es ist besonders bevorzugt, dass die Einlässe nebeneinander in die Reaktionskammer führen.

Es ist gefunden worden, dass die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases, das die Reaktionskammer verlässt, gefahrlos grösser als 5 Gew.-% sein kann.

Ein weiteres besonders bevorzugtes Merkmal des Verfahrens ist, dass das in der Flüssigkeit gelöste Gas von der Reaktionskammer in eine Verdünnungskammer geleitet wird, die Einrichtungen aufweist, um Verdünnungsmittel für das Gas zuzuführen, und die einen Auslass für die verdünnte Lösung des Gases aufweist. Wenn eine verdünnte Lösung gebraucht wird, wirken die Ausgangsmaterialien in hohen Konzentrationen innerhalb der Reaktionskammer aufeinander ein, wobei das Produkt gebildet wird, das dann in die Verdünnungskammer geleitet wird, um verdünnt zu werden. Dadurch ist es möglich, dass das Produkt mit hoher Geschwindigkeit aus den relativ konzentrierten Ausgangsmaterialien bei Verwendung einer relativ kleinen Reaktionskammer gebildet wird, was ein grosser Vorteil gegenüber bekannten Verfahren ist, bei denen die verdünnte Lösung aus verdünnten Ausgangsmaterialien gebildet wird.

Die Erfindung betrifft ein gefährliches, in einer Flüssigkeit gelöstes, nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestelltes Gas sowie eine Vorrichtung für die Durchführung des Verfahrens.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Beispiels unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen näher erläutert, in denen

Figur 1 eine schematische Darstellung einer Vorrichtung ist für die Herstellung einer Lösung eines gefährlichen Gases nach dem erfindungsgemässen Verfahren und

Figur 2 ein Längsschnitt der in Figur 1 schematisch gezeigten Reaktionskammer.

Die Vorrichtung umfasst eine Reaktionskammer 1 und eine Verdünnungskammer 2, die beide aus splittersicherem Glas sind. Die Reaktionskammer 1 ist ein vertikaler Zylinder 19, Figur 2, und hat zwei Einlässe 3 und 4, die am Boden der Kammer nebeneinander eintreten. Die Einlässe 3 und 4 sind mit jeweiligen Pumpen 5 und 6 in Reihe geschaltet, wobei jede ein reaktives flüssiges Ausgangsmaterial von einer jeweiligen nicht dargestellten Quelle der Reaktionskammer 1 zuführt. Die Kammer 1 hat an ihrem oberen Ende einen Auslass 7 für das flüssige Reaktionsprodukt. Die Kammer 1 enthält eine Vielzahl miteinander in Verbindung stehender ringförmiger Durchgänge 8, die, wie in Figur 2 gezeigt, durch eine Vielzahl von Koaxialen Rohren 18 begrenzt werden. Die dazwischen liegenden Durchgänge 8 sind so angeordnet, dass jeder an einem Ende mit dem benachbarten inneren Durchgang und am anderen Ende mit dem benachbarten äusseren Durchgang in Verbindung steht. Eine Elektrode 9 ist in der Seitenwand der Kammer 1 neben dem obersten Teil der Kammer angeordnet. Die Elektrode 9 ist eingerichtet, um den pH des flüssigen Inhalts der Kammer zu messen und ist elektrisch mit einer Kontrolleinheit 10 verbunden.

Eine Wasserzuführung 11 ist mit einem Einlass 12 in der Wand der Kammer 1 über eine Pumpe 13 und ein Rückschlagventil 14 verbunden. Das elektrische Ausgangssignal der Kontrolleinheit 10 ist dafür eingerichtet, die Pumpen 5, 6 und 13 zu steuern. Die Kammer 1 ist

von einem starken nicht gezeigten Schutzschild aus Metall umgeben als eine zusätzliche Sicherheitsmassnahme zum Schutz gegen eine Explosion der Kammer 1.

Die Verdünnungskammer 2 hat zwei Einlässe 15 und 16, wobei der erste mit dem Auslass 7 der Reaktionskammer 1 und der zweite mit der Wasserzuführung 11 verbunden ist. Die Verdünnungskammer 2 hat einen Auslass 17, der mit einer geeigneten nicht dargestellten Lagereinheit verbunden ist. Die Kammer 2 ist mit nicht gezeigten Raschigringen gefüllt, wobei die Glasringe die völlige Durchmischung der durch die Einlässe 15 und 16 in die Kammer geführten Flüssigkeiten unterstützen.

Wenn die Vorrichtung verwendet wird, um eine relativ konzentrierte Lösung von Chlordioxid in Wasser im industriellen Massstab durch das erfindungsgemässe Verfahren herzustellen, werden zwei aufeinander einwirkende flüssige Ausgangsmaterialien, Chlorwasserstoffsäure und eine Lösung von Natriumchlorit in Wasser, mit vorbestimmten Geschwindigkeiten von den jeweiligen Quellen durch die Einlässe 3 und 4 in die Kammer 1 gepumpt. Dadurch, dass die Pumpgeschwindigkeiten aufeinander genau abgestimmt sind, werden die Ausgangsmaterialien in einem Verhältnis in die Kammer 1 geleitet, das es beiden Materialien erlaubt, vollständig miteinander zu reagieren, wobei sich eine Lösung von Chlordioxid in Wasser bildet. Die Pumpgeschwindigkeiten bestimmen die Zeit, die die Flüssigkeiten brauchen, um durch die Kammer zu gelangen; diese Zeit kann beim erfindungsgemässen Verfahren so niedrig wie 30 Sekunden für eine 6%ige wässrige Lösung von Chlordioxid sein.

Die enge Nachbarschaft der Einlässe 3 und 4 zueinander am Eingangspunkt in die Kammer bewirkt eine sofortige Durchmischung der Ausgangsmaterialien, wenn sie in die Kammer 1 gelangen. Die Materialien werden dann weiter miteinander gemischt, wenn sie entlang des durch die miteinander verbundenen Durchgänge 8 gebil-

deten Weges von den äusseren ringförmigen Zwischenräumen in die inneren ringförmigen Zwischenräume fliessen. Die Anwesenheit der Durchgänge 8 hat sich als wichtig herausgestellt, erstens, um die völlige Durchmischung der Ausgangsmaterialien zu unterstützen und zweitens, um grössere Räume in der Kammer zu verhindern, in denen sich gefährliche Taschen von Chlordioxid dampf ansammeln können. Die besondere, in Figur 2 gezeigte Anordnung hat sich als besonders wirksam in diesen Beziehungen herausgestellt.

Die konzentrierte Lösung von Chlordioxid verlässt durch den Auslass 7 die Kammer 1. Die Konzentration des Chlordioxids in der Lösung, die die Kammer verlässt, liegt typischerweise im Bereich von 6 bis 8 Gew.-%, obwohl viel geringere Konzentrationen, falls erwünscht, hergestellt werden können. Die den Auslass 7 verlassende Lösung tritt dann durch den Einlass 15 in die Verdünnungskammer 2 ein. Wasser kann durch den Einlass 16 in die Verdünnungskammer einfliessen, um die Lösung, falls erwünscht, zu verdünnen, obwohl die Lösung in der ursprünglichen Konzentration verwendet werden kann. Die Chlordioxidlösung kann auf eine Konzentration von 0,01 bis 0,1 % Gewicht/Volumen verdünnt werden, die für viel Zwecke geeignet ist.

Wenn die Konzentration von Chlordioxid in der Lösung in der Kammer 1 über eine vorbestimmte gefährliche Höhe ansteigt, wird die Änderung des pH-Wertes der Lösung in der Kammer durch die Elektrode 9 gemessen, die ein elektrisches Signal an die Kontrolleinheit 10 sendet. Die Kontrolleinheit 10 setzt die Pumpe 13 sofort in Tätigkeit, um Wasser von der Zuführung 11 in die Kammer 1 durch den Einlass 12 zu leiten, wodurch die Chlordioxidlösung innerhalb der Kammer 1 auf eine ungefährliche Konzentration verdünnt wird. Zur selben Zeit, wenn die Pumpe 13 in Betrieb gesetzt wird, werden die Pumpen 5 und 6 abgestellt, um die Zuführung der Ausgangsmaterialien in die Kammer 1 zu stoppen. In

einer alternativen Anordnung kann die Kontrolleinheit 10 nur die Pumpe zum Fördern der Chlorwasserstoffsäure in die Kammer 1 abstellen, wenn der gefährliche Wert überschritten wird. Die alkalische Lösung von Natriumchlorit würde weiterhin in die Kammer 1 gefördert werden und würde dadurch die Lösung auf einen sicheren Wert verdünnen.

Die Kontrolleinheit 10 ist so eingerichtet, dass sie eine Alarmglocke betätigt im Falle, dass die Stromzuführung zur Vorrichtung ausfällt.

Die erfindungsgemässe Vorrichtung ist sicher und zuverlässig im Betrieb und erlaubt die Herstellung von konzentrierten Lösungen eines in einer Flüssigkeit gelösten gefährlichen Gases im grossen Massstab, ohne dass grosse und teure Anlagen notwendig sind.

---

Herstellung von gefährlichen chemischen Stoffen

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines gefährlichen chemischen Stoffes, der ein in einer Flüssigkeit gelöstes gefährliches Gas enthält, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vielzahl aufeinander einwirkender flüssiger Ausgangsmaterialien jedes aus einer jeweiligen Quelle durch einen jeweils dafür vorgesehenen Einlass (3, 4) mit einer vorbestimmten Geschwindigkeit in eine Reaktionskammer (1) geführt wird, die Ausgangsmaterialien durch eine Vielzahl miteinander in Verbindung stehender Durchgänge (8) in der Kammer (1) geführt werden, so dass sie sich darin mischen und ein in einer Flüssigkeit gelöstes gefährliches Gas bilden, die Flüssigkeit durch einen dafür vorgesehenen Auslass (7) die Kammer (1) verlässt, die Kammer (1) Einrichtungen (9) aufweist, um die Konzentration des in der Flüssigkeit gelösten Gases innerhalb der Kammer (1) zu messen und Einrichtungen aufweist, um eine für das Gas verdünnende